

REMARKS

Review and reconsideration on the merits are requested.

In the present Amendment, claim 9 has been amended to correct an inadvertent error, and claim 11 has been amended by adding a period at the end of the sentence.

Claims 14 - 20 have been newly added and depend directly or indirectly from claim 9. Specifically, claims 14 - 20, directed to the method according to claim 9, further define the sealant composition by incorporating the subject matter recited in original claims 2-8, respectively. No new matter has been added. Support for the amendments can be found, in original claim 9, for example.

Entry of the Amendment is respectfully submitted to be proper. Upon entry of the Amendment, claims 1-20 will be all the claims pending in the application.

The following documents were submitted in the Rule 1.111 Amendment filed on October 15, 2008:

Document 1: ARONIX CATALOGUE, issued by TOAGOSEI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. on July 1, 1993.

Document 2: Journal of Paint Technology, p76-118, Vol 42 (1970).

Document 3: Journal of the Adhesion Society of Japan, p51-54, Vol. 22 (1986).

Applicants now submit, for Examiner's consideration, a partial English translation and explanation of the relevant sections of Documents 1, 2 and 3 pertaining to the solubility parameter.

Also, a new Document 4 is submitted herewith together with a partial English translation describing the unit of solubility parameter.

Document 1: ARONIX CATALOGUE, issued by TOAGOSEI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. on July 1, 1993.

Part A on page 2 states in pertinent part:

“Kind of ARONIX : ARONIX is classified as set forth in the following table, depending on a structure of resin and the number of acryloyl group.

Specific Acrylate”

Part B on page 2 states in pertinent part:

“Trifunctional M-309 Trimethylolpropanetriacrylate TMPTA Low Viscosity”.

Part C on page 5:

Product Name (Abbreviation)	Classification	Structure Formula	Tone (APHA)	Viscosity (cps/°C)	Solvent Content (%)	Acid Value (mgKOH/g)	Specific gravity (°C)
-----------------------------	----------------	-------------------	-------------	--------------------	---------------------	----------------------	-----------------------

Part D on page 5:

M-309 (TMPTA)	---	CH ₂ =CHCOOCH ₂) ₃ -CCH ₂ CH ₃	200 or less	80-140/25	1 or less	0.5 or less	1.111/25
---------------	-----	--	-------------	-----------	-----------	-------------	----------

Document 2: Journal of Paint Technology, p76-118, Vol. 42 (1970). (Please see the attached sheets).

On page 76, the solubility parameter (δ) is defined by the following formula 1):

$$\delta = (\Delta E/V)^{1/2} \quad 1)$$

ΔE : internal energy (unit: cal \cdot mol $^{-1}$)

V : mole volume (unit: cm 3 \cdot mol $^{-1}$)

Thus, the unit of solubility parameter

$$\begin{aligned} (\Delta E/V)^{1/2} &= [(\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}) / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})]^{1/2} \\ &= (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \end{aligned}$$

On page 115, as a unit of the solubility parameter (δ), the following is described in Table 1:

$$(\text{cal/cc})^{1/2} = (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$$

Document 3: Journal of The Adhesion Society of Japan, p. 51-54, Vol. 22, (1986).

Part A on page 51: The reports by Small, Hoy and Fedors, who expect a SP value of polymer, are described in detail.

1. Case of Small²⁾

In the report of 1953, he started to discuss a thermodynamics of solution. The article, which exceeds a compacted 8-page, is basic and sufficient to study. However, in this portion, all are abbreviated, but only an expectation of SP value is described. The formula by Small is simple and is the following formula (1), which relates to a repeating unit of polymer:

$$SP = \delta = \sum F/V (1)$$

He calls "F" as "molar-attraction constant", which is a value in Table 1. "V" is a molar volume ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). The unit of F is $(\text{cal cm}^3)^{1/2} \text{ mol}^{-1}$.

On page 51, Small estimates a solubility parameter (δ) by the following formula (1).

$$\delta = \sum F/V$$

F: molar-attraction constant (unit: $(\text{cal cm}^3)^{1/2} \text{ mol}^{-1}$)

V: mole volume (unit: $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

Thus, the unit of solubility parameter is calculated back as set forth below.

$$\begin{aligned} \delta &= [(\text{cal cm}^3)^{1/2} \text{ mol}^{-1}] / [\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}] = [(\text{cal cm}^3)^{1/2}] / [\text{cm}^3] \\ &= (\text{cal})^{1/2} (\text{cm}^3)^{1/2} (\text{cm}^3)^{-1} \\ &= (\text{cal})^{1/2} (\text{cm}^3)^{-1/2} \\ &= (\text{cal/cm}^3)^{1/2} \end{aligned}$$

Document 4: "Basic Polymer Chemistry", pages 297 to 298, February 10, 2001.

Part A

"The cohesive energy is expressed per unit volume. Thus, the unit is cal/cc. It is a cohesive energy density (CED). Further, the square root of the CED is called as a solubility parameter (SP)".

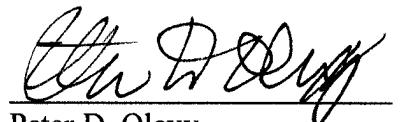
In addition, please see the subject matter indicated by the arrow heads on page 298.

With respect to the terminology "chrysanthemum-like element", Applicants further submit that the term is well known in the art to describe the shape of a creased matter formed by a number of ridges and grooves in a cylindrical shape.

In view of the above, reconsideration and allowance of this application are now believed to be in order, and such actions are hereby solicited. If any points remain in issue which the Examiner feels may be best resolved through a personal or telephone interview, the Examiner is kindly requested to contact the undersigned at the telephone number listed below.

The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

Respectfully submitted,



Peter D. Olexy
Registration No. 24,513

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON DC SUGHRUE/265550

65565

CUSTOMER NUMBER

Date: November 17, 2008

A
⇒

■アロニックスの種類

アロニックスは、樹脂の構造、アクリロイル基の数により下表のように分類されます。

特殊アクリレート

単官能		M-101 M-102 M-111 M-113 M-117 M-120 M-150	フェノールEO変性($n=2$)アクリレート フェノールEO変性($n=4$)アクリレート ノニルフェノールEO変性($n=1$)アクリレート ノニルフェノールEO変性($n=4$)アクリレート ノニルフェノールPO変性($n=2.5$)アクリレート 2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート N-ビニル-2-ビロリドン	N-VP	低粘度 低毒性 良柔軟性
2官能	M-210	ビスフェノールA EO変性($n=2$)ジアクリレート	A-BPE4		
	M-215	イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート	TPGDA		
	M-220	トリプロピレンジリコールジアクリレート	TEGDA	低粘度	
	M-233	ベンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート	PEG#200		
	M-240	テトラエチレンジリコールジアクリレート($n=4$) (PEG#400)	PEGDA	低毒性	
	M-245	ポリエチレンジリコールジアクリレート($n=9$) (PEG#600)	PPGDA		
3官能	M-260	ポリエチレンジリコールジアクリレート($n=14$)			
	M-270	ポリプロピレンジリコールジアクリレート($n=18$)			
多官能	M-305	ベンタエリスリトールトリアクリレート	PETA		
	M-309	トリメチロールプロパントリアクリレート	TMPTA	低粘度	
	M-310	トリメチロールプロパンEO変性($n=1$)トリアクリレート			
	M-315	イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート		低毒性	
	M-320	トリメチロールプロパンEO変性($n=2$)トリアクリレート			
	M-350	トリメチロールプロパンEO変性($n=1$)トリアクリレート		高硬化性	
多官能	M-360	トリメチロールプロパンEO変性($n=8$)トリアクリレート			
	M-400	シベンタエリスリトールベンタ及びヘキサアクリレート	DPHA	低毒性 高硬化性	
	M-450	ベンタエリスリトールテトラアクリレート		高硬度	

-ウレタンアクリレート-

2官能	M-1100 M-1200 M-1210 M-1310 M-1600	黄変型 無黄変型 無黄変型 黄変型 無黄変型	中硬質タイプ 中硬質タイプ 低ヤング率 軟質タイプ 適硬化・中硬質タイプ
-----	--	------------------------------------	--

-特殊アクリレート-

単官能	M-5000 シリーズ	-COOH, -OH 基含有モノマー
-----	-------------	--------------------

-ポリエステルアクリレート-

2官能	M-6000 シリーズ	低毒性, 低粘度
多官能	M-7000 シリーズ M-8000 シリーズ M-9000 シリーズ	低毒性, 高光沢, 高硬化性 低毒性, 高硬度, 高硬化性 耐熱性, 高硬度, 高硬化性

Document 1

C
D

品番	品名	構造式	APHA	吸光度	濃度	単位
M-805 (PVA)		(CH ₂ =CHCOOCH ₂) _n -CCH ₂ OH ベンケエリスリトールトリアクリレート	300以下	40-800/25	1以下	4以下 1.161/25
M-809 (PVA)		(CH ₂ =CHCOOCH ₂) _n -CCH ₂ CN ₃ トリメチロールプロパントリアクリレート	200以下	80-140/25	1以下	0.5以下 1.111/25
M-810		(CH ₂ =CHCO-(OC ₂ H ₅) _n -OCH ₂) _n -CCH ₂ CH ₃ トリメチロールプロパンEO複合(n=1)トリアクリレート	400以下	80-110/25	1以下	1以下 1.061/25
M-815 (3官能)	特殊アクリレート	CH ₂ =CHCOOCH ₂ CH ₂ N O O O CH ₂ CH ₂ OCOCH=CH ₂ イソシアヌール複合トリアクリレート	500以下	600- 1,200/50	1以下	1以下 1.388/21
M-820		(CH ₂ =CHCO-(OC ₂ H ₅) _n -OCH ₂) _n -CCH ₂ CH ₃ トリメチロールプロパンEO複合(n=2)トリアクリレート	500以下	70-170/25	1以下	1以下 1.043/25
M-830		(CH ₂ =CHCO-(OC ₂ H ₅) _n -OCH ₂) _n -CCH ₂ CIL ₃ トリメチロールプロパンEO複合(n=1)トリアクリレート	300以下	50-70/25	1以下	1以下 1.106/25
M-835		(CH ₂ =CHCO-(OC ₂ H ₅) _n -OCH ₂) _n -CCH ₂ CH ₃ トリメチロールプロパンEO複合(n=2)トリアクリレート	300以下	65-85/25	1以下	1以下 1.108/25
M-840 (PVA)	特殊アクリレート (5官能以上)	CH ₂ =CH COOCH ₂) _n -C-O-C(—CH ₂ O-R R:Rは-CO-CH=CH ₂ ベンケエリスリトールベンジル及びヘキサアクリレート	300以下	3,500- 6,500/25	1以下	3以下 1.188/25
M-850 (PVA)	特殊アクリレート (4官能)	(CH ₂ =CHCOOCH ₂) _n -C ベンケエリスリトールテトラアクリレート	200以下	80-100/50	1以下	1以下 1.185/50
M-850			—	70,000- 130,000/50	—	— 1.203/21
M-850			—	120,000- 220,000/50	—	— 1.233/21
M-860 (2官能)	ウレタンアクリレート (2官能)	CIL ₃ -CHCOO-R'-OOCNH- —(R-NHCOO-(ポリオール)-OOCNH)- —R-NHCOO-R'-OCOCH=CH ₂	300以下	2,600- 3,200/25	1以下	3以下 1.065/25
M-860			50以下	80,000- 160,000/50	—	— —
M-860			—	8,000- 12,000/50	—	— —

Document 2

New Values Of the Solubility Parameters From Vapor Pressure Data

K. L. Hoy
Union Carbide Corporation*

The solubility parameters of a broad spectrum of solvents and chemicals are calculated from vapor pressure data using an expression derived from the relationship of Hildebrand. In the case of high boiling liquids, the available vapor pressure data are found to be unreliable when extrapolated to room temperature and an alternate method of calculation is proposed. A structure, correlation is made using the method of Small and new values of the molar cohesion constants are developed. The problem of associations of certain molecular species is discussed and the concept of charmeonic character introduced as a qualitative explanation.

INTRODUCTION

Although a few coatings chemists have long recognized the value of the contributions of Hildebrand, Flory, Scott, Huggins, and others, in the areas of polymer solubility and compatibility—only in recent years have the developed theories been applied to solve practical problems encountered in the coatings industry. Perhaps the reason for the long span of time between theory and application—nearly 60 years since the initial work by van Laar—has been the inability of the theory to adequately predict the behavior of the complex mixtures required for practical vehicle formulations. However, as the coatings industry becomes more sophisticated, the principles set forth by these and other workers are being increasingly adopted.

The mathematical description of the solution process as first proposed by van Laar and later developed by Hildebrand¹ and Scatchard² is centered around a concept introduced, and termed the "solubility parameter," by Hildebrand.

* Coatings Materials, South Charleston, W. Va.

The classic compilation of data by Burrell³ in the middle of the last decade has served as a basis for extending the usefulness of the concept by more recent workers including Lieberman,⁴ Fraunitz,⁵ Gordon,⁶ and Crowley *et al.*⁷ However, since the work of Burrell there has been no concerted effort to refine or expand this basic information.

The initial purpose of this work is not to seek explanations for notorious exceptions to the theory but rather to re-examine the source of the data and refine and expand it to a much broader working base.

DISCUSSION

Calculation of Solubility Parameter From Vapor Pressure Data

The solubility parameter is defined as:

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2}$$

where δ is the solubility parameter, ΔE the internal energy, and V the molar volume. Since $\Delta E = \Delta H - P\Delta V$ the solubility parameter becomes:

$$\delta = \left(\frac{\Delta H - P\Delta V}{V} \right)^{1/2}$$

In the final analysis the calculation of the solubility parameter revolves around obtaining the value of the heat of vaporization. Burrell used an empirical equation developed by Hildebrand for hydrocarbons and assumed the vapors behaved ideally. The parameter was calculated by Burrell and then corrected according to several empirical rules he developed.

It was decided to recalculate values for the solubility parameters from vapor pressure data and to extend the list as much as possible.

A search of the literature reveals that one of the

NEW VALUES OF THE SOLUBILITY PARAMETERS FROM VAPOR PRESSURE DATA

Accurate expressions for calculating the heat of vaporization at a given temperature from available vapor pressure data is given by the Haggemacher⁸ equations, (3) and (4):

$$P(V_g - V_l) = \frac{RT}{M} \sqrt{1 - \frac{P_{c}T^2}{PCT^2}} \quad (3)$$

$$\Delta H = \frac{dp}{dt} \frac{RT^2}{M^2} \sqrt{1 - \frac{P_{c}T^2}{PCT^2}} \quad (4)$$

where V_g = the specific volume of the gas phase
 V_l = the specific volume of the liquid phase
 M = molecular weight
 R = gas constant
 T = temperature
 T_c = critical temperature
 P = pressure
 P_c = critical pressure
 ΔH = heat of vaporization

Using equations (3) and (4) and vapor pressure in the form of the Antoine equation (5):

$$\log P = \frac{-B}{t+C} + A \quad (5)$$

where P = pressure in mm Hg; t = temperature in $^{\circ}\text{C}$; and A , B , C are constants, it is possible to derive an expression for the solubility parameter as shown in equation (6):

$$\delta = \left[\frac{RT_p}{M} \sqrt{1 - \frac{T_c^2 P}{T^2 P_c}} \frac{2.303 \ln T}{(t + C - 273.16)^2} - 1 \right]^{1/2} \quad (6)$$

Consequently, the following data are necessary to calculate the solubility parameter of a pure liquid at any desired temperature: Antoine constants A , B , and C , critical temperature (T_c), critical pressure (P_c), density (ρ), temperature (T) in degrees abs., and molecular weight (M).

Generally it is desirable to obtain the value of the solubility parameter at 25 $^{\circ}\text{C}$. In certain cases this temperature is beyond the range of the usual Antoine expression. An examination of the Antoine equation indicates the source of the error, illustrated by the somewhat exaggerated diagram shown in Figure 1. At pressures between P_1 and P_2 , the Antoine equation describes the vapor pressure-temperature relationship quite well. However, at lower and higher temperatures the deviation actually becomes intolerable and usually new sets of Antoine constants are obtained. Unfortunately, these new Antoine constants are not always available.

To circumvent this problem, an alternate means of reliably estimating the heat of vaporization at room temperature, from data at different (usually higher) values, is necessary. It has been found empirically that at pressures below atmospheric pressure the latent heat of vaporization follows the relationship:

$$\Delta H = \Delta H^* e^{-\alpha t} \quad (7)$$

In logarithmic form this becomes:

$$\log \Delta H = \frac{-m}{2.303} t + \log \Delta H^* \quad (8)$$

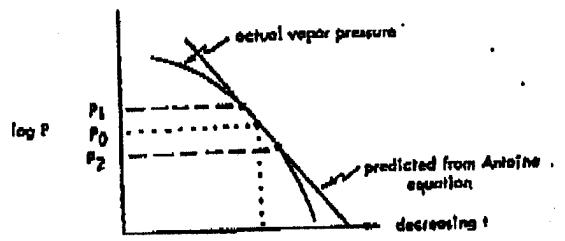


Figure 1—Illustration of fit of Antoine equation to experimental data (exaggerated for visual interpretation)

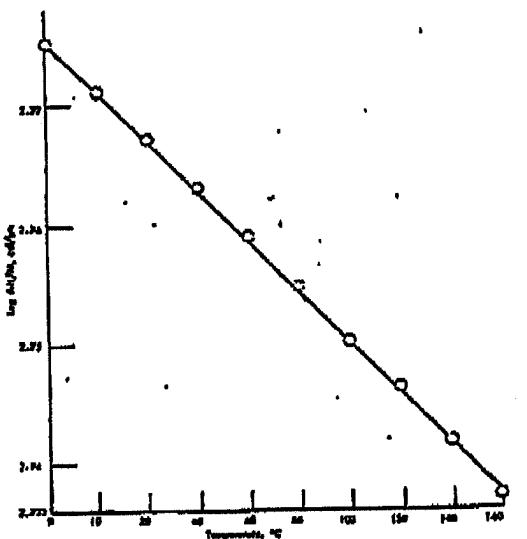


Figure 2—Effect of temperature on $\log (\Delta H/M)$ of water

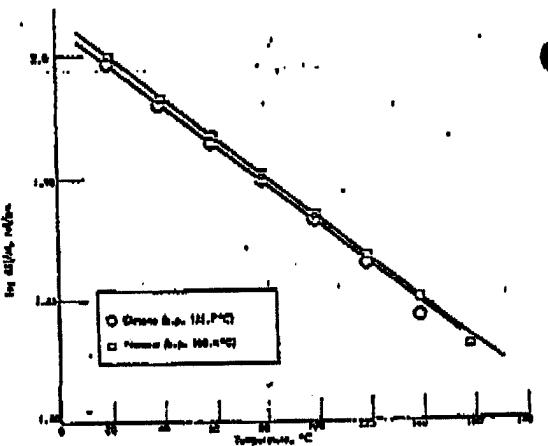


Figure 3—Effect of temperature on $\log (\Delta H/M)$ of normal hydrocarbons

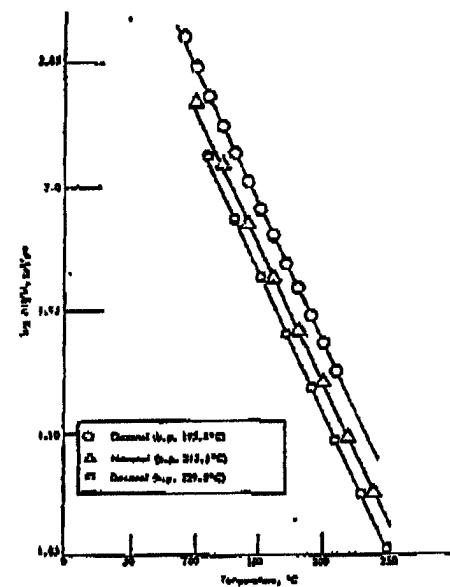


Figure 4—Effect of temperature on $\log (\Delta H/M)$ of alcohols

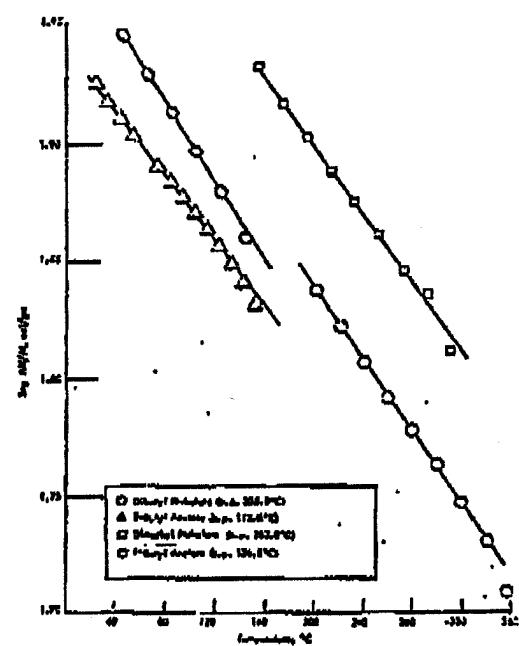


Figure 5—Effect of temperature on $\log (\Delta H/M)$ of ketones

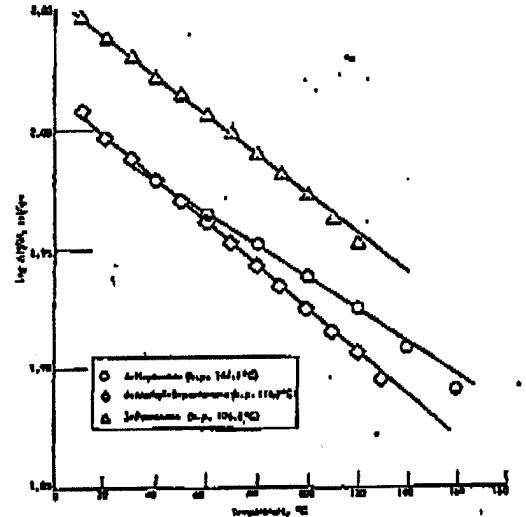


Figure 6—Effect of temperature on $\log (\Delta H/M)$ of ketones

where ΔH° is the heat of vaporization at some standard temperature and m is a constant. A test of equation (8) is shown in Figures 2-6 for several different classes of compounds. As can be seen, the relationship seems to be quite general.

Using this relationship it is possible to estimate the heat of vaporization at 25°C by calculating the heat of vaporization in the temperature range in which the Antoine constants are valid and fitting these values into equation (8) to determine the slope (m), and (ΔH°) . With these two constants the heat of vaporization at 25°C can be estimated. Table 1 shows the results of such an extrapolation for a variety of compounds. Based on these results it is believed that the maximum error is above $\pm 4\%$ or translated to solubility parameter, approximately $\pm 2\%$.

The task of carrying out the calculations is relegated to a high speed digital computer. The data are tabulated in three forms: (1) an alphabetical listing, (2) a listing in order of increasing solubility parameters, and (3) in order of increasing boiling points. In addition to solubility parameters and boiling points, data on molecular weight, vapor pressure at 25°C and density in lbs./gallon at 25°C are included. Solubility parameter data for more than 690 compounds have been calculated and are shown in the tabulations. Some materials not normally considered solvents are included because of the usefulness of these data to chemists interested in finding reaction media for various processes. Moreover, it was desired to obtain as many different structural types as possible—for a systematic correlation of structure and solubility parameter.

NEW VALUES OF THE SOLUBILITY PARAMETERS FROM VAPOR PRESSURE DATA

Table 1—Comparison of Estimated and Observed Values of Solubility Parameters

entity n/Cal.		N _{vap.} cal./mole ^{1/2}	δ_{Smi} (cal./cc) ^{1/2} /mole	δ^* (cal./cc) ^{1/2}	% Deviation in %	
.752	Acrylic acid	(Estimated)	16.308.48	1311.7	11382	
.192		(Observed)	16.667.41	1521.3	12.091	0.90
.922	2-Ethyl butanediol	(Estimated)	16.802.83	1310.1	12.374	
.714		(Observed)	16.989.57	1216.4	12.456	0.85
.327	Decane	(Estimated)	12.680.19	1540.3	7.815	
		(Observed)	12.285.77	1512.3	7.719	1.57
.121	Diethylbenzene	(Estimated)	12.320.92	1253.2	8.815	
.763		(Observed)	12.321.19	1234.8	8.712	1.18
.361	p-Ethylstyrene	(Estimated)	12.707.65	1343.9	9.013	
.707		(Observed)	12.451.63	1297.3	8.920	1.06
.931	p-Bromostyrene	(Estimated)	13.812.76	1319.4	10.020	
.562		(Observed)	13.540.33	1304.6	9.925	0.96
.229	4-Dichlorotoluene	(Estimated)	13.535.43	1295.7	10.003	
.025		(Observed)	13.522.99	1281.9	9.931	0.72
.169						
.246						
.918						
(1) Sum of Smi's constants = $\frac{S}{M} \times M_w$						
.734						
.663						
.402						
.738						
.145						
.784						
.138						
.263						
.666						
.907						
.187						
.107						
.317						
.877						
.500						
.759						
.297						
.901						
.803						
.250						
.382						
.836						
.854						
.031						
.820						
.835						
.694						
.793						

Structure Correlations

Small⁶ developed a method for estimating the value of the solubility parameter from chemical structure through additive group and constitutive molar attraction constants.

One of the objectives of the present project is to re-examine these molar attraction constants over a broad spectrum of compounds using multiple regression analysis. This is readily accomplished with high speed digital computers. In the course of this investigation it became apparent, as was expected, that the only compounds which did not reliably yield to analysis were the acids, alcohols and other compounds which are capable of association. The carboxylic acids, for example, were predictable only to the extent of $\pm 18\%$. It occurred to the author that since the simple analysis was based on monomeric acids, not the dimeric form, if the structural features of the dimers were

taken into account these compounds might fulfill the requirements for a successful analysis.

If it is assumed that carboxylic acids exist as dimers, then the following factors must be incorporated in the calculation of the solubility parameter. Equation (1) for solubility parameter can be expressed as:

$$\delta = \left(\frac{\delta_E \rho}{M} \right)^{1/2} \quad (1)$$

where δ = solubility parameter (cal./cc)^{1/2}
 δ_E = molar internal energy (cal./mole)
 M = molecular weight (gm./mole)
 ρ = density (gm./cc)

Table 2—Correlation of Molar Volume Cohesion Of Carboxylic Acids

Compound	Molar Volume Cohesion (cal./cc) ^{1/2} /mole		
	(Observed)	(Calculated)	Error
Acetic acid	1023.0	1014.5	9.5%
Acrylic acid	1259.1	1206.1	2.8%
Butyric acid	1565.3	1546.1	1.3%
5-Ethoxypropanoic acid	2040.8	2027.8	0.6%
2-Ethylbutyric acid	2054.7	2005.5	2.4%
2-Ethylhexanoic acid	2467.8	2537.1	2.9%
2-Ethyl-3-propyl acrylic acid	2612.6	2585.5	0.9%
Hexanoic acid	2029.8	2077.7	0.09%
Isobutyric acid	1580.9	1473.9	6.7%
Methacrylic acid	1581.1	1561.8	1.2%
2-Methyl pentanoic acid	1879.9	2025.5	6.5%
Propionic acid	1322.7	1290.3	3.2%
Tetrahydrobenzoic acid	2062.0	2099.5	0.85%
Valeric	1615.3	1611.9	0.9%

Compound	Molar Volume Cohesion (cal./cc) ^{1/2} /mole		Error
	(Observed)	(Calculated)	
Butyl Cellosolve	1556.2	1577.7	1.4%
Butyl Cellosolve	1301.4	1314.2	0.98%
Cellosolve solvent	1048.7	1048.4	0.45%
2-Ethylbutyl Cellosolve	1555.1	1543.9	0.72%
2-Ethylhexyl Cellosolve	1793.0	1809.7	0.62%
3-Heptyl Cellosolve	1638.2	1676.9	2.5%
Hexyl Cellosolve	1584.3	1580.0	0.95%
α -Methylbenzyl Cellosolve	1611.9	1674.5	3.8%
Methyl Cellosolve	926.3	915.5	1.15%
Nonyl Cellosolve	1882.9	1870.4	0.64%
Phenyl Cellosolve	1441.0	1444.7	0.25%
Propyl Cellosolve	1576.5	1687.0	0.67%
Butyl Carbital	1412.3	1422.1	0.68%
Carbital solvent	1417.6	1917.6	1.5%
2-Ethylbutyl Carbital	1888.6	2183.4	0.53%
3-Hexyl Carbital	2195.1	1933.7	1.5%
Hexyl Carbital	1866.5	1938.2	0.85%
Methyl Carbital	1570.6	1289.2	9.3%
Phenyl Carbital	1834.7	1818.4	0.88%
Propyl Carbital	1586.9	1554.1	1.17%

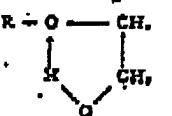
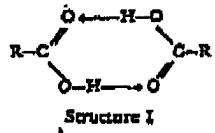
In the case of dimeric carboxylic acids, however, the actual molecular weight is two times the simple formula weight (M), and the solubility parameter becomes:

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{M} \right)^{1/2} \cdot \sqrt{2} \quad (10)$$

In a like manner the molar-volume cohesion (C) for dimeric carboxylic acids is given by equation (11):

$$C = \left(\frac{\Delta E}{M} \right)^{1/2} \cdot \sqrt{2} \quad (11)$$

The value of the solubility parameter of acetic acid when calculated from vapor pressure data and considered as an unassociated molecule is 13.01. However, when considered as a dimer, its value is 9.19. It is apparent that the dimeric form will have quite different solubility characteristics from the monomeric form, and it is therefore understandable that acetic acid is soluble in such diverse solvents as water ($\delta = 23.5$) as well as heptane ($\delta = 7.5$). Treatment of a series of 14 carboxylic acids by multiple regression analysis using the dimeric Structure I has given satisfactory results, as listed in Table 2.



Structure II

Another group of solvents which have evaded correlation by simple structure considerations are the glycol-ethers.* In these cases it is possible to postulate the

intramolecular-hydrogen bonded Structure II. Using this structure it is possible to correlate the molar volume cohesion by regression analysis. The results of these correlations are shown in Table 3.

In this analysis, as well as in the case of the acid, over 640 organic compounds were considered. The samples consisted of aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, ketones, esters, and ethers. The overall analysis is the most reliable to date and accounted for 98.8% of the residual sum of squares. The molar attraction constants generated are given in Table 4.

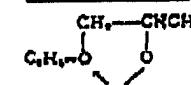
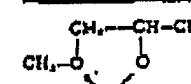
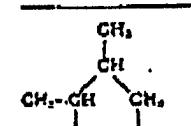
Interestingly, a cursory examination of the solubility characteristics of the glycol-ethers reveals that certain members of these series, like the acids, are capable of being dissolved in polar solvents (water) and non-polar solvents (heptane). See Table 5 for effects of these and other structures. It would appear

* Cellosolve® and Carbital® solvents, products of Union Carbide Corp.

Table 4—Molar Attraction Constants

Group	Molar Attraction (S) (cal $\text{cm}^{3/2}$ /mole)	Group	Molar Attraction (S) (cal $\text{cm}^{3/2}$ /mole)
-CH ₃	149.5	-S-	202.42
-CH ₂ -	151.5	Cl ₂	342.57
>CH-	25.99	Cl primary	215.06
-	32.03	Cl secondary	206.27
CH ₂ Cl	126.54	Cl aromatic	161.0
-CH-	131.53	Br	257.88
>C-	64.51	Br aromatic	205.60
-CH ₂ aromatic	117.12	F	41.33
-C= aromatic	98.12	Structure feature	
-O- (ether, acetol)	114.98	Conjugation	23.26
-O- epoxide	176.20	C ₆	7.13
-COO-	335.59	Trans	19.80
>C=O	262.96	4 Membered ring	77.76
-CHO	292.64	5 Membered ring	20.93
(CO) ₂ O	567.29	6 Membered ring	28.44
-OH-	225.84	Ortho substitution	9.60
-H acidic dimer	50.47	Meta substitution	6.6
OK aromatic	170.99	Para substitution	40.33
NH ₂	226.56	Base Value	21.56
-NH-	180.03		61.5
-N-	51.08		155.1
C≡N	254.56		
NCO	358.86		

Table 5—Effect of Structure on Solubility
In Water and Hydrocarbon Solvent (Cont'd.)

Structure	Solubility In	
	H ₂ O	Heptane
	++	++
	++	++
	++	++

that if the energy requirements can be fulfilled either by simple dimerization or intramolecular association, then that part of the molecule tends to adopt the character of the surrounding environment; i.e., in polar solvents the materials are capable of interacting as polar solvents, while in non-polar solvents the polar interactions are self-contained and the materials tend to behave in a non-polar manner. It is proposed that this ability to assume the character of the surrounding environment be termed "chameleonic" after the reptile which is able to assume the color of his background.

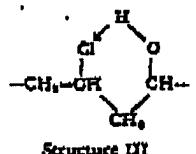
The chameleonic principle has wide ramifications when applied to practical problems; for example, the puzzling compatibility of the vinyl resin VAGH,⁶ as compared to vinyl resin VYHH.⁷ VYHH is a vinyl chloride-vinyl acetate copolymer and VAGH is a back hydrolyzed version of VYHH. Yet VAGH has a broad

* Back-hydrolyzed vinyl resin, VAGH, product of Union Carbide Corp.
† Back-hydrolyzed vinyl resin, VYHH.



DR. K. L. HOY received the B.S. Degree from the University of Wyoming in 1950, and the Ph.D. Degree from the University of North Carolina in 1955. In 1955 he joined Union Carbide Corp. and is currently a Group Leader in the Research and Development Department. He has worked on vinyl polymers, solvents, plasticizers, uncouplers, epoxides, and allylides, with particular emphasis on coatings. At present his group is responsible for fundamental work in dispersion systems.

spectrum of compatibility with polar and relatively non-polar solvents and resins in contrast to VYHH. Further inclusion of other hydroxy containing monomers in the polymer do not produce the dramatic effect of the vinyl alcohol moiety. However, if the vinyl chloride-vinyl alcohol entity operates as a chameleonic Structure III then it would be expected that VAGH would have a unique broad spectrum compatibility and solubility which can not be duplicated by the use of other monomers such as hydroxyethyl acrylate.



This explains why certain glycol-ether^{8,9} solvents are useful as coupling solvents for solubilizing relatively non-polar resins in water. The use of glycol-ethers¹⁰ to prevent blushing and cratering of non-polar resins during drying under humid conditions can also be explained by the chameleonic principle.

SUMMARY

Over 680 values of the solubility parameter have been calculated from vapor pressure data and presented in tabular form. From the data obtained it has been possible to expand the usefulness of Smell's Molar Cohesion constants. The chameleonic nature of associated molecules is discussed as a means of understanding certain observed physical phenomena, particularly puzzling solubility characteristics, of solvents which have evaded simple structure correlations.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to acknowledge the invaluable work of Dr. R. A. Martin without whose service the mathematical analysis via computer would not have been possible. ♦

References

- Hildebrand, J. H. and Scott, R. L., "The Solubility of Non-Electrolytes," 3rd ed. New York, Reinhold Publishing Corp., 1959.
- Scatchard, G., *Chem. Rev.*, 2, 321 (1951).
- Burrell, M., *Official Digest*, 27, No. 369, 726 (1955).
- Lieberman, E. P., *Official Digest*, 34, No. 444, 80 (1962).
- Blanka, R. F. and Fraunzil, J. M., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 3, (1964).
- Gardon, J. L., *Journal of Paint Technology*, 38, No. 492, 43 (1966).
- Crowley, J. D., Teague, Jr., G. S., and Lowe, Jr., J. W., *Journal of Paint Technology*, 38, No. 496, 259 (1966).
- Hogenmacher, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1688 (1946).
- Small, P. A., *J. Appl. Chem.*, 3, 75 (1953).

⁸ Selective Carbital, Caleosolve, and Proposol solvents, products of Union Carbide Corp.
⁹ Caleosolve and Carbital solvents.

Document 3

(受理: 昭和 61 年 7 月 29 日)

ポリマーの SP 値の予測—訂正と補足

井 本 稔

先に本誌に接着剤のことを書き¹⁾、ポリマーの SP 値を予測する計算法のことを簡単に記した。そのさい不注意にも雑誌の名を書きちがえた。文献番号 24 b) Small, J. Appl. Polym. Sci. は J. Appl. Chem. であった。そのこともあり、あらためてポリマーの SP 値を予測する Small と Hoy と Fedors の報告をもうすこし詳しく書いておきたいと考える。

1. Small の場合²⁾

1953 年に出た報告で彼は溶液の熱力学から論じはじめる。さくちり詰められた 8 ページを超える論文は基礎的で時間をかけて勉強するに足りる。しかし、ことはすべて省略し、SP 値の予測の所だけに限る。Small のその式は簡単で式(1)である。ポリマーのくり返し単位についてである。

$$SP = \delta = \frac{\sum F}{V} \quad (1)$$

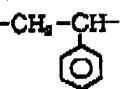
F というのは "molar-attraction constant" と彼が呼ぶもので、表 1 の値である。V はモル容積 (cm³ mol⁻¹) である。また F の単位は (cal cm³)^{1/2} mol⁻¹ である。

表 1 F (cal cm³)^{1/2} mol⁻¹ の数値 (Small)

-CH ₃	214	H	80-100
>CH ₃	133	-O-	70
>CH-	28	>C=O	275
>C<	-93	-COO-	310 (エステル)
CH ₂ =	190	CN	410
-CH=	111	-Cl	270-250
>C≡	19	>CCl ₃ の Cl	260
Cl≡C-	285	-CCl ₃ の Cl	250
-C≡C-	222	-Br	340
C ₆ H ₅ -	735	I	425
-C ₆ H ₅ - (o, m, p)	658	CF ₃	150
ナフタル-	1146	CF ₃	274
B 族環	105-115	-S-	225
G 族環	95-105	-SH	315
共役系	20-30	-ONO ₂	~440
		-NO ₂	~440

計算例をあげた方が早分りする。

例(1) ポリスチレン



C₆H₅, M=104

d=1.05

実測 SP=9.0

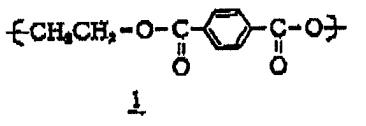
$$\sum F = 133 (\text{CH}_3) + 28 (\text{CH}) + 735 (\text{C}_6\text{H}_5) = 896$$

$$V = 104/1.05 = 99$$

よって

$$\text{計算 SP} = 896/99 = 9.05$$

例(2) ポリエチレンテレフタート



1

C₆H₄O₄, M=192

d=1.38, 実測 SP=10.7, 1 に対する計算は下記のことである。

$$\sum F = 2 \times 133 (\text{CH}_3) + 2 \times 310 (\text{COO}) + 658 (\text{C}_6\text{H}_4)$$

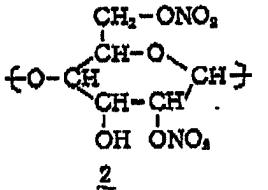
$$= 1534$$

$$V = 192/1.38 = 139.1$$

よって計算 SP=11.0

Small は SP=10.7 と計算しているが、それには d=133 としなければならぬ。

例(3) 二硝酸セルロース



C₆H₄O₄, M=224, d=1.6, 実測 SP=10.5

YOCU meni
ポリマーのSP値の予測一訂正と補足

るが、ポリマーの密度 d が必要である。とに新しい構造を紙の上で書いて、その SP 値を知ろうとするところが致命的のことになる。その点でこの Fedors の表 d が役立つことになる。彼はモル容積の V をそれぞれの基のモル容積 Δv_1 の和と考えるのである。

$$V = \sum \Delta v_1 \quad (2)$$

そしてその Δv_1 (25°C) を適当に表 4 のようにする。元来が SP は式(3)である。

$$SP = (CED)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H - RT}{V} \right)^{1/2} \quad (3)$$

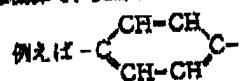
ΔH は蒸発熱である。この $(\Delta H - RT)$ も

$$(\Delta H - RT) = \sum \Delta e_1 \quad (4)$$

とする。そして

$$SP = \left(\frac{\sum \Delta e_1}{\sum \Delta v_1} \right)^{1/2} \quad (5)$$

とする。表 4 から計算するのだが、*印のフェニル基だけは概算で、実際は次のように精算した方がよい由。



$$\begin{aligned} \sum \Delta e_1 &= 4(\text{CH}=\text{}) + 2(\text{C}=\text{}) + 3(\text{共役二重結合}) \\ &\quad + 6 \text{員環} \\ &= 4 \times 1030 + 2 \times 1030 + 3 \times 400 + 250 = 7630 \\ \sum \Delta v_1 &= 4 \times (13.5) + 2 \times (-5.5) + 3 \times (-2.2) + 16 \\ &= -524 \end{aligned}$$

しかし表中の $\Delta e_1 = 7630$, $\Delta v_1 = 524$ とあってい。

例(1) 簡単なエポキシ樹脂

Hoy の場合の例(4)とした Δe_1 について計算

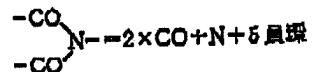
$$\begin{aligned} \sum \Delta e_1 &= 2 \times 1000 (\text{N}) + 4 \times 1180 (\text{CH}_2) + 2 \\ &\quad \times 820 (\text{CH}) + 2 \times 7120 (\text{OH}) + 3 \\ &\quad \times 7630 (-\text{O}-) + 1 \times 850 (\text{C}) + 2 \\ &\quad \times 1125 (\text{CH}_2) + 2 \times 900 (-\text{O}-) = 49690 \end{aligned}$$

$$\sum \Delta v_1 = 277$$

$$SP = \left(\frac{49690}{277} \right)^{1/2} = (178.39)^{1/2} = 13.4$$

例(2) 上掲のポリアミドイミド(5)

互では問題になるのはイミド環だが、次のように考える。

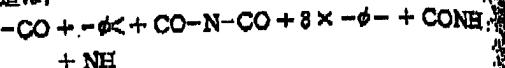


$$\sum \Delta e_1 = 2 \times 4150 + 1000 + 250 = 9500$$

$$\sum \Delta v_1 = 2 \times 108 - 9 + 16 = 286$$

として、あとは足し算すれば足りる。

構造は、



である。よって上の順に

$$\begin{aligned} \sum \Delta e_1 &= 4150 + 7630 + 9500 + 8 \times 7630 + 8000 + 2000 \\ &= 54170 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum \Delta v_1 &= 108 + 33.4 + 28.6 + 8 \times 52.4 + 9.5 + 4.5 \\ &= 244 \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\sum \Delta e_1}{\sum \Delta v_1} \right)^{1/2} = \left(\frac{54170}{244} \right)^{1/2} = (222)^{1/2} = 14.9$$

これは大にすぎると思われる。

4. 終りに

以上、前報の誤りを訂正し、加えて詳しく全体を紹介した。簡単な硬化エポキシ樹脂の SP 値が出たと言っても構成高分子が溶解するとは思えないが興味がある。以上の 3 種の計算法で、どの方法が最もかは見当が全くつかない。その高分子の密度 d が分っておれば Hoy の方法が(d が分らねば Fedors の方法しか仕方がない)何だか計算しやすいよう思う。なお Small の方法は黄慶基さんが 1962 年に紹介されている⁶⁾。なお私は別に⁷⁾ T_g の予測法もまとめておいたが、こういう構造の高分子(または接着剤)はこれくらいの SP と T_g をもつだろう。と机上の計算をすることができるるのは楽しいだろう、と思う。

なお、他にも SP (や T_g) の予測法の報告があるだろうと想像する⁸⁾。御教示をたまわることができれば幸甚である。

文 献

- 1) 井本 錠, 日本接着協会誌, 22, 314 (1986).
- 2) P. A. Small, J. Appl. Chem., 3, 71 (1953).
- 3) K. L. Hoy, J. Paint Technology, 42, 76 (1970).
- 4) M. Ghosh, K. Maiti, J. Macromol. Sci.-Chem., A22, 1463 (1985).
- 5) R. T. Fedors, Polymer Engineering and Science, 14, 147 (1974).
- 6) 黄慶基, 「接着の化学と実際」, 第 10 刷(高分子刊行会, 1981), p. 24.
- 7) 井本 錠, 接着, 30, 258 (1985).
- 8) 黄慶基, 「日本接着協会誌, 接着ハンドブック, 第 2 版」(日刊工業新聞社, 1971), p. 110 に D. W. Van Krevelen 法というのが紹介されているが, Small や Hoy と類似のものらしいので省略した。

Document 4

日本化学会編

高分子化学の基礎

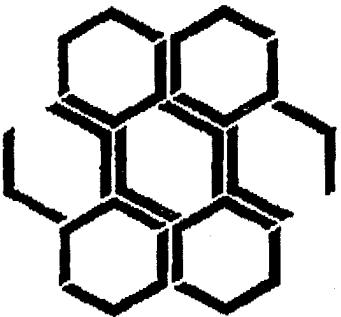
元素の周期表の族番号表記について

国際純正応用化学会 (IUPAC) は1990年の無機化学命名法規則により、従来の並び方を改め「1～18族」方式を採用しました。従来の並び方式はA、Bのつけ方に二通りの方法があり、混乱が生じていたからです。日本化学会もこれに従って1994年以降は、新方式を採用することにしました。中等教育の教科書も新方式を採用しています。本シリーズもこれに準拠することになりますが、本文を直ちに改訂にくいので、旧方式表記を続けています。旧方式表記の族番号は下記の新方式の族番号に書き替えて下さい。

周期表の族番号

新方式	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
旧方式	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	8	8
新方式	11	12	13	14	15	16	17	18		
旧方式	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0		

新基礎化学シリーズ⑥



大日本図書

第I部 高分子の合成

2 高分子の熱的性質	226
2-1 ガラス転移点	226
2-2 高分子の共鳴	233
2-3 高分子の配列	236
3 高分子の力学的性質	249
3-1 力と変形	249
3-2 强度	254
3-3 布局	259
3-4 弹性	264
3-5 機械的チャーフ	265
3-6 一変化された構造	274
3-7 非線形弹性	283
3-8 重ね合わせの原基	286
3-9 その他の弹性性	285
4 高分子粘度の性質	296
4-1 粘解度	296
4-2 高分子粘度の性質	299
4-3 高分子粘度の測定法	308
4-4 高分子粘度の組分性	311
4-5 光散乱	317
4-6 伝達平衡	325
4-7 高分子量粘度の計算	329

第II部 「高分子の物理」のための参考書

索引

子園が絶賛しているもの、あるいは結婚度の高いものは、この第2段階がおこる。

高分子溶液の性質

世說新語
卷之二

線状高分子の中には適当な構造さえ選ぶことができれば、それに着かして溶解とすることができる。たとえばポリ塩化ビニル(PVC)はドラビドロフラン(THF)に、ポリビニルアルコール(PVA)は選ぶに着ける。しかしながら、PVCがTHFに溶けるようだ、高い濃度まで溶かすことはずかしい。またその溶解にはどこまで溶けるのかという問題が起こってくる。さうした着けた溶解は、どのような性質を示すかということも重要なところである。本章ではこのようなことについて考えてゆくことにする。

まず、ポリマーを溶解に着かず実験をしてみよう。通常冷却器とかきませ棒をつけた三口フラスコの中に、ドラビドロフラン 200mlを入れ、それをウツターベースで沸点にあたためながら、少しづつPVC粉を加えてゆく。その状況をみてみると、ポリマーはおおむね2段階で溶けてゆくのがわかる。

第1段階：指輪がボリュームの中に吸いこまれてゆき、ボリュームは大きくなり、大きくなり、だんだん透明になり、かつさりに大きくなる。これを膨脹とよぶ。

美はがきを差し出され、どうぞお受けください。お詫び申す

子量が増加しているもの、あるいは結晶化度の高いものは、この第2段階が起こらない。

高分子が溶媒にどこまで溶解するかということは、低分子の場合のように理屈的にならざるのではなく、それは分子が大きく、多分子性であり、粘度が大きく、また結晶領域の影響もあるからである。しかしこれまでのいろいろの経験を総合すると、大きさながら、つぎのようにならざるである。

(a) 化学構造の似たものは溶解やすい、たとえば、PVAと水はいずれも-OHをもっている。ポリスチレンはベンゼンに溶ける。このことは大むかしがら、Like dissolves like と格言がいわれていることにしたがう。

(b) ポリマーの分子量が大きくなると、溶解度が減ってくる。分子が大きいと、溶解分子の間にまぎれこんで多くつながりにくくなるといつてもいいだらうし、あるいはまた分子が大きいと、それだけ分子間どうしのひっつき合いが大きくなり、分散しにくいまがう。

(c) 同じポリマーの融点が上がると、溶解度は下がる。融点が高いといふことは、分子間のひっつき合いが強いことだから、上と同じ意味になる。だから結晶性があると、溶けにくくなる。

以上の大きは溶解能は、理論的にも証明されうることだが、溶解度をあらわすもう少しちがった考え方もある。それにはまず溶解とはどういう意味か、ということをしらべてみるが要がある。

普通が溶解するたまには、溶質分子どうしのひっつき合い、溶媒分子どうしのひっつき合い、固溶するどちらの溶質一溶媒分子のひっつき合いがなければならない。そのときはじめて、溶質分子は溶媒分子の中に分散してゆくであらう。その溶質分子どうし、溶質分子どうしのひっつき合いは、それの分子集団から、1個の分子をひき離すに要するエネルギーである。それができる、これを溶解エネルギーといふ。それはその物体の融点・沸点・分子量などから推定することができる。ただし、高分子の場合には融点がないから、融点とか沸点の程度などから推定する。また接觸エネルギーは、單位体積あたりにとる。したがって単位は cal/cc である。これを算出エネルギーは、

1

卷之三

第1回 高分子の性質
一貫 cohesive energy density (CED) といふ。さらばこの CED の平方
根 (CED)^{1/2} を粘弹性パラメータ solubility parameter (SP) といふ。表4-1
に示すのと同様、表4-2に示す SP 値を、表4-3に示す表4-2の

二章 おとぎ話の世界

種	株	SP (cell/cell)	根	茎	葉	SP (cell/cell)
スベ	シ・キ	7.00	シメルチルチルファイド	チ・ン	9.4	9.55
リ・ヘ	キ・チ	7.40	1,4-ジ	キ・チ	シ・ン	9.55
ジニチルニーチル	7.5	ア・セ	1	1	10.0	10.0
ジニチルニーチル	8.2	1-ブ	ノ	ノ	11.4	11.4
ジニチルニーチル	8.78	イソブロピジルコール	ノ	ノ	11.5	11.5
ト・ヘ	キ・シ	8.93	アセト	ト・ジ	12.1	12.1
ト・ヘ	キ・ニ	9.15	エチルアルコール	ノ	12.7	12.7
ス・テ	セ・レ	9.20	メチルアルコ	ニ・ル	13.3	13.3
ス・テ	リ・ロ	9.3	水	水	23.4	23.4

卷之三

SP	SP (cal/cell)	SP (cal/cell)	SP (cal/cell)	SP (cal/cell)	SP (cal/cell)
アーティニア	7.9	ボリスチア	7.7	ソニン	8.6
ボリインブチレン	8.3	ボリエチルメタクリレート	8.1		
天然ゴム	8.4	ポリエチレン ビニルアセタ	9.35		
ポリブタエテン(乳化液)	8.4	N	8.3	1.5	
ステレン-ジビニルベンゼン (アクリル酸-ステレン)	8.5	ポリ酢化ビニル	8.5		
	8.50	ポリエチレンブチラレート	10.7		
SEB	7.5-8.5	ナノ	7.6	13.6	
	8.67	ポリアクリロニトリル	15.4		
	60-80				

- H. Mark and A. V. Tobolsky, "Physical Chemistry of High Polymeric Systems" (1950年), という本はまさに古典型であるが、この方面的名著であり、その名前はまだどうぞ。

steams" [1950年]、という本は今日ではまさに古美術であるが、この方面的の名著であり、その名前がまだほとろえない。

4 電子顕微鏡の観察
ル面積の形における、この3者の関係とよく似ている。やはり分子間の距離
ニネルガーの大きいものほど、結晶化やすく、したがって難燃として使い

やすいことを示しているものである。

それはさておき、溶解は溶解分子間のひっぱり合い、溶解分子間のひっぱり合いに対する、溶解溶解分子間のひっぱり合いが争いか、あるいは大きいと大きいに反して、溶解溶解分子間のひっぱり合いが争うと、溶解分子間のひっぱり合いが、同じであるときにも起こりうる。ごく単純な具体例でいえば、黒人間の親しさと、白人間の親しさとが同一であるなら、黒人と白人とは親しくなりうる——そのどちらかが他方より、より強く圧迫してしまうと、黒人・白人の親睦ができなくなるということである。そこでこの場合も、溶解とヨリマーの SP 値が等しくなければ、溶解できないということと

溶解度パラメータ SP H. このよりな理由からガリマーの溶解度を測定する。ときに利用される。それのみならず、溶解度をより正確にも測られる。それは溶解剤と、それをくつづける被検材の SP 値が等しいときに、両者のひきあいが最もくなるという、上とまつたく同じじき方に立脚している。

1-2 សេវាឌាមីនៃក្រសួងយុវជន

一般に化学変化や相変化などの変化が起こるとときには、変化の前後の自由エネルギーの差 ΔF をとり、それが負値をとるとときには、この変化が起こりやすいといわれている。それは熱力学の教えるところである。またその熱力学によると、自由エネルギー変化 ΔF の中味は、エントラビーア化 ΔH とエントロビーア化 ΔS とからなり立っている。つまり $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ である。この理解の場合、港湾が港業の中へ革新に分担してやくのであるから、前にものべたように、エントロビーア化は正である。つまり $\Delta S > 0$ である。また絶対温度も必ず正である。したがって $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ の正負は、 ΔH の正負が大きさによってきまる。 ΔH はこの場合いうまは、 ΔH の前進に伴う熱力学的反応性を示す指標である。

卷之三

